

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

## 公開特許公報

昭54-22403

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 10 K 1/34  
C 01 B 2/14  
C 10 G 9/48  
C 10 J 3/00

識別記号

⑥日本分類

17 B 012

14 C 41

庁内整理番号

6946-4H

7059-3F

6794-4H

6946-4H

⑦公開 昭和54年(1979)2月20日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

### ⑧部分酸化による合成ガスの製造方法

⑨特 願 昭53-88500

⑩出 願 昭53(1978)7月21日

優先権主張 ⑪1977年7月22日 ⑫西ドイツ  
(DE) ⑬P2733105.1

⑭発明者 ギュンテル・ツイルケル

ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフエン・シエルメ  
ンツアイレ78

同 ハンス・ゲツテルト  
ドイツ連邦共和国6800マンハイ  
ム1メールウイーゼンシュトラ

-セ54

⑮発明者 ウィルヘルム・ザルネツキー  
ドイツ連邦共和国6703リムブル  
ゲルホーフ・ウォークシュトラ  
-セ48

⑯出願人 パスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフエン・カール-  
ボツシューストラ-セ38

⑰代理人 弁理士 田代久平 外1名  
最終頁に続く

### 明細書

1. 発明の名称 部分酸化による合成ガスの製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

(1) 水蒸気または他の温度調整剤の存在下に、充填物を有しない非接触的合成ガス反応器中で、900乃至1700℃のオートサーマルな温度および1乃至250バルの圧で酸素含有ガスにより炭化水素または石炭を部分酸化し、続いて反応生成物を冷却し、微粉状の炭素を分離し、酸性不純物を除去し、更にそれ自体公知の順序で後処理を行なうことによる、本質的に一酸化炭素と水素とを含有する合成ガスの製造方法において、反応生成物が、微粉状の炭素を分離した後で、なお酸性ガス成分を除去する前に、接触水素化帯域中で100乃至250℃の温度で処理されることを特徴とする部分酸化による合成ガスの製造方法。

(2) 接触水素化処理が150乃至230℃で行なわれる特許請求の範囲(1)に記載の合成ガスの製造方法。

(3) 接触水素化帯域が周期律表第VI族および/または第VII族の接触水素化能を有する金属を酸化物および硫化物の形で10乃至45重量%と担体を90乃至55重量%とを含有する触媒が充填されている特許請求の範囲(1)または(2)に記載の部分酸化による合成ガスの製造方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は本質的に一酸化炭素、水素およびメタンを含有する合成ガスを製造するための連続的プロセスに関するものであり、その際合成ガス中に不純物として含まれる青酸およびアンモニアをガスの洗浄の前に接触水素化により除去する方法に関するものである。

合成ガスの製造に関してはウルマヌス・エンサイクロペディー・デア・テヒニシエン・ヘミー (Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie) 1965年度第3版、第16巻、第599頁乃至第635頁に記載されており、各種の応用分野に関しての新しい発展については、1970年度第3版別巻の第468頁以下および94/95頁に「ガス製造」

の部の「アンモニア」および「メタノール」の項として記載されている。

特に注目すべきことは最初にあげた文献の第601頁に示されている第1図で、これは各種の出発原料、例えば石炭または液状およびガス状の炭化水素を用いた場合のガス生産についての概観が示されている。

合成ガスは今日では工業的規模においては炭化水素または石炭もしくは天然ガスあるいはLPGの酸素含有ガスによる部分酸化によつて生産される。この場合水蒸気、窒素その他適当な物質が温度調整剤として反応混合物中に添加される。

しかしながら、すでにこれまでにガス生産用として重質燃料油あるいは残渣油または減圧残油等の重質炭化水素の使用比率が増大して來ている。この傾向は将来も続くと考えられる。これらの重質油は残留有機窒素化合物の含有比率が比較的大きく、且つ、硫黄含量が高い。

従つて、酸化反応により、一酸化炭素、水素およびメタンの他に、原料およびその組成に従つて

程から精製工程へ来る硫酸は硫酸に比して量的には問題にならない程度である。

従つて、 $\text{H}_2\text{S}$ や $\text{CO}_2$ の如き他の酸物質を除去する前に硫酸をガスから除去することが問題となる。酸性ガス洗浄を行なう前に冷水洗浄によつて硫酸を除去するのは余分な費用が加わることとなる。即ち、洗浄水は一般に排水中に流すことはできないので再生する必要があり、また洗浄工程に新鮮な水だけを使うのは不経済である。

ドイツ連邦共和国特許公開公報第2352425号によれば、 $\text{NH}_3$ および $\text{HCN}$ のような窒素化合物は $\text{H}_2\text{S}$ を含有ガス中にある場合でも、触媒としての遷移金属硫化物（特に硫化鉄が提案されている）上で窒素に変換することが知られている。この反応は主として649乃至815℃の温度で行なわれる。またソ連国特許第439302号明細書には、それ以上詳細な特定のないガスから、250乃至450℃の温度で $\text{Cr-Ni}$ 触媒を用いて、 $\text{HCN}$ を除去することが記載されている。この発明者の述べているところによれば用いられた触媒の活性は20時間の逆転

二酸化炭素、硫化水素並びに痕跡のオキシ硫化炭素、アンモニア、青酸および鐵酸が生成される。原料中に含まれている炭素の一部は炭を生じ、ガスを更に処理する前に除去しなければならない。

その後の処理がどのような種類のものである、その処理プロセスの一部でガスは精製され、その際 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCN}$ および $\text{HCOOH}$ 等の酸性化合物（時によつて炭酸は例外として）およびオキシ硫化炭素が実質上除去される。ところがこれ等の化合物をガス洗浄によつて一緒に除去しようとする場合には、特に青酸の含有量が高い場合にかなりの困難性が生ずる。それは青酸がガス精製に使用されるたいていの溶剤によくとけ、そのため溶剤再生の際に溶剤から不完全にしか除去されないためである。その結果洗浄溶液中に青酸が蓄積し、水性の洗浄溶液では青酸が加水分解して鐵酸となり、この鐵酸も同様に蓄積する。

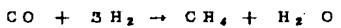
洗浄溶液中の青酸および鐵酸の蓄積は酸物質に対する吸収能力を低下させ、更にガス精製に用いられる装置に強い腐食をひきおこす。ガス製造工

場で大巾に低下した。最後に、ドイツ連邦共和国特許公開公報第2245859号によれば、第VI族および/または第VII族の元素を酸化物の形で含有する担体触媒上で、シアン化水素を変換し、特定のガスから除去することが知られている。このプロセスは常圧で行なわれる。実施例では硫酸炭素類や水蒸気を含まないモデルガスが用いられている。この公開公報から得られる結論は、反応は200乃至250℃ではじめて所望の変換率で進行するということである。この場合用いるととのできる空間速度は最高で1500/時間である。

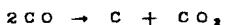
これらの方針はすべて実用上問題となる欠点を有している。本発明の目的は、ガスを酸性ガス洗浄に付する前に、触媒と接触させ、その触媒上でもともとガス中に存在する水素で硫酸を水素化して除去することにある。

このような触媒は硫酸に対し安定でなければならず、更に目的とする反応、即ち硫酸の水素化に選択性に働くかなくてはならない。熱力学的には触媒上で一連の他の反応が可能であり、それによ

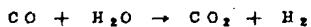
つて酸化炭素および水蒸気を含有するガスの組成が好ましくない変化を受けるからである。まず炭素の酸化物は水素反応して次の式に従つてメタンを生成することができる。



更に、水が殆んどない場合には次式によつて炭が分離する。



これに対し、ガス中に水蒸気が多量に存在するときは一酸化炭素の変換は次式に従つて生ずる。



上記の反応はすべて本発明の目的には好ましくないものである。

ところが、青酸は低温で且高負荷で、しかも酸化炭素類および水蒸気の存在下でさえも選択的に水素化され得ることが見出された。これはドイツ連邦共和国特許公開公報第2352425号および同第2245859号の開示からは予想されないものである。

本発明は水蒸気または他の温度調整剤の存在下

既に酸化物または硫化物の形で担体としての耐火性無機酸化物上に担持されている。

第VI族の元素として適当なものは、クロム、モリブデンおよびタンクスチレンで、そのうち後の方のものが好ましい。第VII族の元素としてはニッケルおよびコバルトがあげられる。

好ましくは触媒は第VI族および第VII族の元素をそれぞれ少くとも1つ含有し、一般に第VII族の元素に対する第VI族の元素の原子比が0.8乃至10で使用される。特に周期律表の第VI族と第VII族の1つまたはそれ以上の元素の混合物を含有する触媒が用いられる。この場合原子比は有利には1乃至4である。特に好ましくはニッケルとモリブデンまたはコバルトとモリブデンを前記原子比で含有する触媒が用いられる。

水素化活性のある金属の酸化物または硫化物は全触媒量に対して一般に10乃至45重量%で、残り90乃至55重量%は担体である。

水素活性金属のための担体として考えられるのは特にMgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>のようなセラ

ミック体もしくはそれらの混合物、例えばMgOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物、あるいはスピネルのような化合物であり、更に人工又は合成の珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウム、例えば粘土類および漂白土類、またアルミナ類例えばγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびδ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、あるいはアルミナ水和物例えばバイヤライト、ハイドローギライト(ジブサイト)、ペーマイトあるいはアルミナ類もしくはアルミナ水和物類の混合物等である。なかでも好ましい担体はアルミナ類、アルミナ水和物もしくはそれ等の混合体である。

接触水素化帯域で、痕跡の青酸はガス中に存在する水素によつて水素化され、その際、他のガス成分は実質上変化を受けない。

接触水素化帯域は、それ自体は石油精製工業で脱硫および脱硝プロセス用として知られている水素化活性を有する触媒が充填されている。このような精製用触媒は一般に周期律表の第VI族または第VII族の元素の少くとも1つの元素を含有し、一

ミック体もしくはそれらの混合物、例えばMgOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物、あるいはスピネルのような化合物であり、更に人工又は合成の珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウム、例えば粘土類および漂白土類、またアルミナ類例えばγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびδ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、あるいはアルミナ水和物例えばバイヤライト、ハイドローギライト(ジブサイト)、ペーマイトあるいはアルミナ類もしくはアルミナ水和物類の混合物等である。なかでも好ましい担体はアルミナ類、アルミナ水和物もしくはそれ等の混合体である。

接触水素化帯域は100乃至250℃好ましくは150乃至230℃の温度で運転される。この温度は炭を分離した後のオートサーマル熱分解生成物の導入温度を示す。接触水素化帯域ではメタン化反応や変換反応が起ることとは好ましくないので、この導入温度は実際上出口温度に等しい。接触水素化帯域中の圧力は1乃至250バールであり、この圧は好ましくは分解炉の圧からその後の処理により圧力損失を差引いたものに相当するよう設定す

の調製およびその性質を以下に示す。

触媒 A

アルミニウム塩溶液からアンモニアによつてペーマイトを沈降させ、戻過し、塩がなくなるまで洗滌する。まだ湿つているアルミナペーストを硝酸コバルトおよびモリブデン塩溶液（モリブデン酸またはモリブデン酸アンモニウム）と混ぜ合わせる。乾燥後の粉末を混練し、ひも状に押出成形してから乾燥して焼成した。

得られた触媒は酸化コバルト 5 %、 $MoO_3$  13.5 %、残りは粗体としての  $Al_2O_3$  を含有し、 $Al_2O_3$  は  $SiO_2$  を 2 重量% 不純物として含んでいた。触媒のかさ密度は  $650 \text{ kg/m}^3$ 、比表面積は  $220 \text{ m}^2/\text{g}$  で孔容積は  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  であつた。

触媒 B

上記触媒 A について述べたと同様にして、アルミナペーストからのアルミナひも状物を作り焼成した。焼成アルミナにニッケルおよびモリブデンを含有する溶液を含浸させ、次いで乾燥し、再度焼成した。得られた触媒は  $NiO$  3 重量% と  $MoO_3$

15 重量% を含有し、残りは不純物として  $SiO_2$  を含むアルミナであつた。そのかさ密度は  $700 \text{ kg/m}^3$ 、比表面積は  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  で孔容積は  $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$  であつた。

すべての実施例で反応帯域から流出するガスは  $HCN$  含有量が 1 容量 ppm 以下であり、そのガス組成は分析精度内で供給ガスと対応するものであつた。すべての実験で触媒は硫化された形で用いられた。この場合留意しなければならないのは、酸化物の形で用いられた触媒でも長期運転中に粗合成ガス中に含まれている硫化物により徐々に硫化物の形に移行して行くことである。しかしながら反応日の促進のためにはじめから触媒を硫化された形で使用することができる。

実施例 1

重質燃料油（常圧残油）を  $110^\circ\text{C}$  に予熱し、リングバーナーを経て、充填物のない非接触合成ガス反応炉に導入した。原料の比重は  $16^\circ\text{C}$  で  $954 \text{ kg/cm}^3$  (API 17 度)、 $80^\circ\text{C}$  における動粘度は  $64.0 \text{ m/s}$  (エングラー粘度計 8.45 度)、総発熱量は  $43,618 \text{ KJ/kg}$  であつた。分析値は重量 % で  $C = 85.50$ 、

$H = 11.46$ 、 $S = 1.75$ 、 $N = 0.35$ 、 $O = 0.90$ 、灰分 = 0.09 を示した。 $400^\circ\text{C}$  の温度の水蒸気および実質的に純粋な酸 (99.1 モル %) が同時に分解炉へ導入された。 $H_2O$  / 燃料の重量は 0.40 であり、燃料中の炭素に対する酸素の原子比は 0.9072 であつた。

供給流間の反応は反応帯域内で絶対圧約 45 パール、(自己発生的) 温度  $1,306^\circ\text{C}$  で行なわれた。反応帯域中の平均滞留時間は約 6 秒であつた。部分酸化によりガス流中の炭化水素流は変換され、 $165^\circ\text{C}$  に間接冷却され、次いで水により微粉状の炭素が分離された後のガス組成は乾燥ガスのモル % で  $CO_2 = 3.6$ 、 $CO = 47.5$ 、 $H_2 = 48.0$ 、 $CH_4 = 0.2$ 、 $H_2S + COS = 0.4$ 、 $N_2 = 0.16$ 、 $Ar = 0.14$  であつた。ガス中に含まれる痕跡不純物としては容量 ppm で  $NH_3 = 3$ 、 $HCN = 18.5$ 、 $HCOOH < 0.5$  であつた。注意すべきは上記不純物の一部は微粉状炭素の分離の際にすでにガスから除去されているということである。微粉状炭素は上記運転条件下では供給炭化水素の 1.5 % にすぎず、その 90 %

以上がガス化工程へ戻されるので物質バランスには著しい影響を与えない。微粉状不純物を水により分離した後の上記組成のガスは水で飽和しており、温度 82℃、絶対圧 42.5 バールであつた。

このガス流は 4 Kmol/h の速度で間接熱交換器で 150℃ に加熱され、触媒 A を 9 ℥ 充填した水素化帯域へ導入された。運転圧力はガス化炉の圧からその後の装置の通常の圧力損失を引いたものに相当し、絶対圧で 42.5 バールであつた。上記の通過速度は空間速度で時間当たり、触媒 1 当り 10,000 ℥ に相当する。

#### 実施例 2

実施例 1 のガス流と同じ製造条件および同じ組成のガス流を 4 Kmol/h の流速で間接熱交換器で 150℃ に加熱し、触媒 B を 9 ℥ 充填した水素化帯域に導入した。絶対圧 42.5 バールであり、且つ、上記の流速は時間当たり、触媒 1 当り 10,000 ℥ の空間速度に相当する。

#### 第 1 頁の続き

⑦発明者 ハンス・イエー・ヘンリツイ  
ドイツ連邦共和国 6800 マンハイム 1 ベートーベンシュトラーセ 3

同 ハンス・ハイネル・ライヒ  
ドイツ連邦共和国 6700 ルードウイツヒスハーフエン・クラーニヒシュトラーセ 11